

数種の高純度金属材料中の微量不純物の定量法に関する研究

著者	今井 照男
号	263
発行年	1970
URL	http://hdl.handle.net/10097/23509

氏名, (本籍)	いま い てる お 今 井 照 男
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 第 2 6 3 号
学位授与年月日	昭和45年1月21日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最 終 学 歴	昭和31年3月 東北大学理学部化学科卒業
学位論文題目	数種の高純度金属材料中の微量不純物の定量法 に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 岡 好 良 教授 塩 川 孝 信 教授 田 中 信 行

論 文 目 次

- 第 1 章 総 論
- 第 2 章 高純度インジウム中の微量亜鉛, カドミウムおよび鉛の矩形波ポーラログラフ定量
- 第 3 章 高純度インジウム中の微量鉄および銅の光度定量
- 第 4 章 高純度インジウム中の微量ガリウムの光度定量
- 第 5 章 高純度インジウム中の微量銀の光度定量
- 第 6 章 高純度パラジウム中の微量銀の光度定量
- 第 7 章 高純度パラジウム中の微量ニッケル, 銅, 亜鉛, カドミウムおよび鉛の矩形波ポーラログラフならびに光度定量
- 第 8 章 高純度ニッケル, 銅, 亜鉛, パラジウム, カドミウム, インジウムおよび鉛中の微量マグネシウムの原子吸光定量
- 第 9 章 高純度銅, カドミウム, インジウムおよび鉛中の微量亜鉛の原子吸光定量

論文内容要旨

第1章 総論

近年高純度金属材料の開発は著しく、それにともなって微量不純物の定量方法の確立が必要となった。微量不純物元素を定量するためには、マトリックスとして多量に共存する主成分元素、およびその他の共存元素の影響ならびにその除去方法に関する知見を得ることが必要である。主成分元素の影響を除くためには、一般にこれを分離することが行われるが、分離方法としては、沈殿分離法、イオン交換分離法および溶媒抽出分離法がよく用いられる。ゆえにこれらの方法を検討し、最終的に溶媒抽出分離法を採った。多くの場合、少量の試料から多種類の微量不純物元素を迅速に定量しなければならないので、鋭敏度が高い定量方法のみならず分別定量法の開発を必要とした。定量方法は矩形波ポーラログラフ法、吸光光度法ならびに原子吸光法を用いた。矩形波ポーラログラフ法は、一般に前放電物質の影響が小さく、分解能が高い。同じ支持電解質での頂点電位が40 mV以上離れている元素の分別定量に極めて有効である。吸光光度法は、適当な発色試薬とマスク剤を使用すれば鋭敏度が高く、選択性が勝れ、定量の精度も高い。原子吸光法は、一般に鋭敏度が高く、化学的前処理操作を簡略化して迅速分析を可能とし、定量の精度が高く、他の方法で定量が困難である微量のマグネシウムおよび亜鉛の定量などに効果的である。本研究では、数種の高純度金属材料中の微量不純物であるマグネシウム、ニッケル、鉄、銅、亜鉛、ガリウム、銀、カドミウムおよび鉛の定量方法を確立した。亜鉛、カドミウムおよび鉛は、ジチゾン錯体として吸光光度法で定量することができるが、各自を分別定量するには複雑な操作が必要である。このさい磷酸を支持電解質として矩形波ポーラログラフ法によれば容易に分別定量できる。微量のニッケル、鉄、ガリウムおよび銀は矩形波ポーラログラフ法では定量し難い。銅は吸光光度法が、矩形波ポーラログラフ法よりも定量の精度が高い。それで銅、銀、ガリウム、鉄、ニッケルは吸光光度法で定量した。微量のマグネシウムおよび亜鉛は分離その他前処理操作による汚染と損失をさけ原子吸光法で定量した。

第2章 高純度インジウム中の微量亜鉛、カドミウムおよび鉛の矩形波ポーラログラフ定量

高純度インジウム中の微量不純物としての亜鉛、カドミウムおよび鉛を、矩形波ポーラログラフ法で分別定量する方法を確立した。支持電解質として各種の無機酸を検討した結果、磷酸が効果的であることを知った。磷酸を支持電解質としたとき、亜鉛、カドミウムおよび鉛は半波電位に大きな差があり、分別定量が可能であった。しかしマトリックス元素として多量に存在するインジウムは妨害するので除去することを要する。たゞし少量の場合は還元波を生ぜず妨げない。インジウムの除去法としては5 M臭化水素酸溶液からイソプロピルエーテルで抽出分離するのが効果的であった。インジウムの濃度が0.01～0.3 Mの範囲では、分配比は40～50で、相比を1：1としたとき3回抽出すればこれを分離することができる。タリウムは鉛の定量を妨害するが、インジウムとともに

イソプロピルエーテルに抽出されるので、妨害とならなかった。ニッケルは非可逆波を与えるが、 $2\mu\text{g}/\text{m}\ell$ の共存は許された。1 M 磷酸を支持電解質としたとき、亜鉛、カドミウムおよび鉛の検出下限はいずれも $0.1\mu\text{g}/\text{m}\ell$ であった。

第3章 高純度インジウム中の微量鉄および銅の光度定量

高純度インジウム中の微量不純物としての鉄を1, 10-フェナントロリン錯体として、銅をジエチルジチオカルバミン酸錯体として吸光光度定量する方法を確立した。多量に共存するインジウムは鉄の定量を妨害するので、鉄を6 M 塩酸溶液からエチルエーテルで抽出分離したのち水で逆抽出し、塩酸ヒドロキシルアミンで還元して吸光光度法で定量した。銅は、鉄を抽出したあとの6 M 塩酸溶液からジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウムクロロホルム溶液で抽出して定量した。カドミウム、インジウムおよび鉛のジエチルジチオカルバミン酸錯体の2 M 塩酸溶液からクロロホルム相への分配比およびタリウム(III)錯体の6 M 塩酸溶液からの分配比はそれぞれ 6×10^{-2} 、 4×10^{-2} 、 1×10 および 3.3 であった。鉄(III)およびタリウム(III)は6 M 塩酸溶液からエチルエーテルに抽出され、銅の定量を妨げない。検出下限は鉄が $0.04\mu\text{g}/\text{m}\ell$ 、銅が $0.02\mu\text{g}/\text{m}\ell$ であった。

第4章 高純度インジウム中の微量ガリウムの光度定量

高純度インジウム中の微量不純物としてのガリウムを6 M 塩酸溶液からローダミンB錯体として、ベンゼン6.5 容にメチルイソブチルケトン1 容を混合した溶媒(以下混合溶媒と略す)で抽出し、吸光光度定量する方法を確立した。ローダミンB-ガリウム錯体は解離定数が大きく、イオン会合系の抽出溶媒として効果的なメチルイソブチルケトンと誘電率の小さいベンゼンとの混合溶媒を使用して、高い鋭敏度で定量することができた。検出下限は $0.006\mu\text{g}/\text{m}\ell$ であった。

なおインジウムは、ローダミンBと反応してガリウムの定量を妨害する。ローダミンBのガリウムおよびインジウム錯体の6 M 塩酸溶液から混合溶媒相への分配比は、それぞれ14および 3×10^{-2} であった。インジウムの妨害を除くためには、ガリウムは6 M 塩酸溶液からエチルエーテルで抽出分離した。ガリウムおよびインジウムのエチルエーテル相への分配比はそれぞれ62および0.07 であった。エーテル層に抽出された少量のインジウムは6 M 塩酸で洗浄することにより除去することができる。

第5章 高純度インジウム中の微量銀の光度定量

高純度インジウム中の微量不純物としての銀を、ジチゾン錯体として光度法で定量する方法を確立した。pH1~2 でジチゾン-銀錯体をベンゼンで抽出し、0.03 M エチレンジアミン四酢酸ニトリウム-アンモニアおよび0.5 M 水酸化ナトリウム溶液で洗浄して過剰のジチゾンを除去したのち吸光度を測定した。この洗浄方法は、共存イオンの妨害の除去ならびに過剰のジチゾンの除去に効

果的であった。銀の検出下限は、 $0.03 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ であった。有機相：水相の容積比を1：3とし、 $\text{pH}=9.9$ のときベンゼン相のジチゾン残存率は75%で、ジチゾンの分配比は9であった。

第6章 高純度パラジウム中の微量銀の光度定量

高純度パラジウム中の微量不純物としての銀をジチゾン錯体として光度定量する方法を確立した。銀の検出下限は $0.03 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ であった。パラジウムは安定なジチゾン錯体を生成して銀の定量を妨害したので、 0.4 M チオシアン酸アンモニウム— 4.8 M 塩酸溶液から、パラジウムをチオシアン酸錯体としてメチルイソブチルケトンで抽出分離した。パラジウムの濃度が $1.9 \times 10^{-3} \sim 7.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ の範囲では、分配比は 1.0×10^3 であった。微量に残ったパラジウムは、ジメチルグリオキシム錯体として約 0.5 M 硫酸溶液からクロロホルムで抽出分離した。銀は酒石酸カリウムナトリウム、塩化アンモニウムおよびエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（以下EDTA(2Na)と略す）が共存する弱アンモニアアルカリ性溶液から、ジチゾン錯体としてベンゼンで抽出し、 0.5 M 水酸化ナトリウム溶液で洗浄して過剰のジチゾンを除去したのち吸光度を測定した。塩素イオンは銀の定量を妨害しない。銀を $0.1 \sim 3 \text{ M}$ の稀硫酸溶液からジチゾン錯体をベンゼンで抽出したのち 1.7 M 塩化ナトリウム— 0.015 M 塩酸溶液で逆抽出すれば銀をパラジウム、金および水銀から分離できる。吸収曲線におよぼす pH の影響を検討した結果、ケト型のジチゾン—銀錯体が抽出されたことを確めた。

第7章 高純度パラジウム中の微量ニッケル、銅、カドミウムおよび鉛の矩形波ポーラログラフならびに光度定量

高純度パラジウム中の微量不純物としてのニッケルは、臭素酸化—ジメチルグリオキシム吸光光度法、銅は、 $2, 9$ —ジメチル— $1, 10$ —フェナントロリン吸光光度法、亜鉛、カドミウムおよび鉛は 1 M 磷酸を支持電解質とした矩形波ポーラログラフ法で各自を分別定量する方法を確立した。検出下限はいずれも $0.1 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ であった。多量のパラジウムの存在は定量を妨害する。それでシクロヘキサノンを経媒として臭化水素酸溶液からパラジウムを抽出分離する方法を検討した。その結果、 0.34 M 臭化水素酸— 2.7 M 硫酸溶液からパラジウムを抽出分離するのが効果的であることを知った。パラジウムの濃度が $4.5 \times 10^{-3} \sim 1.8 \times 10^{-1} \text{ M}$ の範囲では、分配比は 6×10^2 であった。この条件でニッケル、銅、亜鉛、カドミウムおよび鉛の分配比はそれぞれ 2×10^{-3} 、 2×10^{-1} 、 5×10 、 4×10^2 および 2×10 であった。パラジウムとともに抽出された定量目的元素は、 0.36 M 硫酸で効果的に逆抽出できる。

第8章 高純度ニッケル、銅、亜鉛、パラジウム、カドミウム、インジウムおよび鉛中の微量マグネシウムの原子吸光定量

全消費型バーナーを用いた原子吸光分析法による数種の高純度金属材料中の微量不純物としてのマグネシウムの定量方法を確立した。マグネシウムの検出下限は、 $0.01 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ であった。ガス圧

および炎中を通過する光束の位置はマグネシウムの定量に大きな影響をおよぼす。共存イオンの影響を検討した結果、ケイ酸、燐酸、硫酸、アルミニウム、マンガン、鉄、ニッケル、パラジウムおよび白金はマグネシウムの定量を妨害した。この中アルミニウム、鉄およびニッケルの影響は特異的であった。この妨害を抑制する試薬を見出すことは、定量方法の適用範囲の拡大、化学的前処理操作の簡略化、汚染および目的元素の損失の防止、分析の迅速化に有効である。抑制剤としてはランタン塩が効果的である。共存イオンの組合わせ効果を検討した結果、アルミニウムは他の共存イオンが増加すると妨害が大きくなるが、ケイ酸イオンは他の共存イオンが増加すると妨害が小さくなった。つぎの式で表わす吸光度比（ K ）が1に等しくないときは、化学的前処理操作を簡略化して分析を迅速化するために標準追加法を採った。空試験値は、マグネシウムの含有率が零あるいは微量かつ既知で、分析試料と同じマトリックスの高純度金属を用いて測定する。

$$K = A_{s \cdot s} / A_{s \cdot o}$$

ここで $A_{s \cdot s}$ は未知試料におけるマグネシウム単位濃度の吸光度、 $A_{s \cdot o}$ は標準溶液のマグネシウム単位濃度の吸光度を表わす。標準追加法でマグネシウムを定量するときの計算式をつぎに示す。ただし粒子による散乱は無視した。

$$m = (M_2 - M_1) \{ A'_1 / (A'_2 - A'_1) - A_1 / (A_2 - A_1) \}$$

ここで m は定量値、 A_1 および A_2 は標準溶液の吸光度、 A'_1 および A'_2 は未知試料の吸光度、添字の1および2は添加したマグネシウム量が M_1 および M_2 に対応する。

第9章 高純度銅、カドミウム、インジウムおよび鉛中の微量亜鉛の原子吸光定量

全消費型バーナーを用いた原子吸光分析法で数種の高純度金属材料中の微量不純物としての亜鉛を定量する方法を確立した。ガス圧および炎中を通過する光束の位置は、亜鉛の定量に影響をおよぼしたが、マグネシウムの場合にくらべて影響が小さかった。共存イオンの影響を検討した結果、ケイ酸、燐酸、重クロム酸、モリブデン酸、硫酸、アルミニウム、マンガン、鉄および銅は亜鉛の定量を妨害した。アルミニウムの影響は特異的であった。原子吸光分析法では、妨害の抑制剤を得ることは重要である。抑制剤としてはカルシウム塩が効果的であった。銅は極めて大きなマトリックス効果を示すが、見かけ上共存イオンの妨害に対して抑制効果を有した。したがって高純度銅中の微量亜鉛を定量するときは、抑制剤の添加を必要としなかった。カルシウム塩と銅とを同時に抑制剤として用いるならば、極めて効果的な抑制剤となり、応用範囲が広い。吸光度比が1以下のときは、前と同様標準追加法を採った。空試験値は、亜鉛含有率が零あるいは微量かつ既知量で分析試料と同じマトリックスの高純度金属を用いて測定する。亜鉛の検出下限は $0.01 \mu g/ml$ であった。

原子吸光分析法では、鋭敏度は溶液中で共存イオンとの化学反応によりあるいは炎中で熱化学反応により難解離性化合物を生成すること、炎中でのイオン化による中性原子の減少あるいは炎中の微小固体の表面での反応などによる化学的要因のみならず溶液の粘度、表面張力、キャピラリー先端部の平滑さ、ガス圧、ガス量、噴霧して生じた粒子の大きさなどによる物理的要因の影響を受ける。

論文審査結果の要旨

近年工業の急速な進歩に伴い高純度金属材料に対する要求が熾烈になった。その結果金属材料中の微量不純物の定量が問題となり、分析法の開発が強く要望されている。今井氏はこれに答えるため、光度法、矩形波ポーラログラフ法および原子吸光定量法を研究し、高純度インジウム、パラジウムその他の中の微量不純物の定量法を確立した。

第1章は序論で現状を論じ、また本研究の目的を述べた。高純度のインジウム中の微量の鉄、銅(第3章)、ガリウム(第4章)および銀(第5章)は光度法に従い、微量の亜鉛、カドミウム、鉛(第2章)の定量には矩形波ポーラログラフ法を採った。また高純度のパラジウム中の銀(第6章)およびニッケル、銅、カドミウム、鉛(第7章)の定量にはそれぞれ光度法および矩形波ポーラログラフ法を、銅、亜鉛、カドミウム、インジウム、ニッケル、鉛中のマグネシウム、亜鉛の定量(第8.9章)には原子吸光法を採り検討した。このさい問題となるものは主成分からの分離である。今井氏は分離法を種々検討した結果、溶媒抽出法が最も有利であるとして、これを採用し、そのさいの最適液性、相比、分配比などを明らかにした。ポーラログラフ法による場合はリン酸が支持電解質として効果的であることを知った。

また原子吸光法では光源の位置、ガス圧、ガス量、液粒の大きさ、溶液の粘度、表面張力、毛管先端の物理性など鋭敏度を支配する因子を検討した。

以上の成果は高純度金属材料中の微量不純物の定量に当って重要な示唆を与えるもので寄与するところが多い。よって審査員一同は今井照男氏の提出した論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。